

Preparación y caracterización de electrodos de espinela de cobalto dopados de cobre ($\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4/\text{Ti}$)

Adolfo La Rosa Toro Gómez*, Francisco Mantilla,

Emilia Morallón, José L. Vazquez**

Resumen

Los óxidos metálicos presentan diferentes estructuras cristalinas y pueden alcanzar propiedades físicas y químicas de interés en los procesos catalíticos de acuerdo a las modificaciones que se realicen sobre ellos. La inserción de átomos de cobre en la estructura de la espinela, tiene la finalidad de modificar el arreglo tridimensional de los átomos obteniendo una nueva distribución electrónica y así modificar su factor geométrico, para mejorar el comportamiento electrocatalítico de los electrodos.

Abstract

The metallic oxides present different crystalline structures and they can reach physical and chemical properties of interest in the catalytic processes according to the modifications that are carried out on them. The insert of copper atoms in the structure of the spinel has the purpose of modifying the three-dimensional arrangement of the atoms obtaining a new electronic distribution and thus modifying their geometric factor, to improve the behavior electrocatalytic.

INTRODUCCIÓN

Los óxidos tipo espinela presentan una estructura cristalográfica de la forma AB_2O_4 , donde A representa a los átomos que ocupan sitios tetraédricos y B a los átomos que ocupan sitios octaédricos (Fig.1).

Para el caso particular de la espinela de cobalto, A y B son reemplazados por iones de cobalto (II) y (III), respectivamente, de tal manera que la estructura cristalina presenta dos estados de oxidación, generando un efecto sinérgico con un incremento en el comportamiento catalítico.

* Facultad de Ciencias-Química, UNI : toro@uni.edu.pe

** Departamento de Química Física, Universidad de Alicante

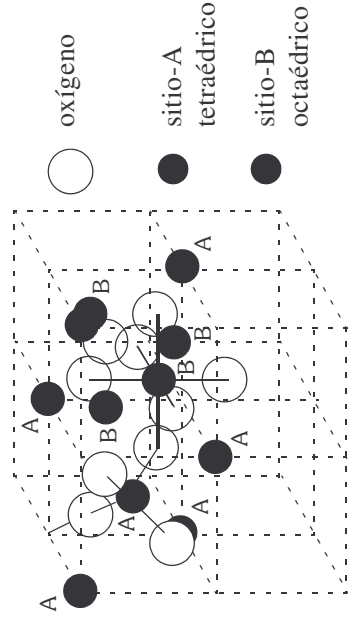


Figura 1. Estructura Cristalina de la Espinela

La caracterización de la espinela de cobalto dopado de cobre se realizó empleando técnicas electroquímicas y físico químicas, tales como voltametría cíclica, DRX, EDX y Microscopía electrónica.

Las espinelas de cobalto cobraron especial importancia para la electroquímica debido a su posibilidad de utilizarlos como electrocatalizadores, especialmente para reacciones de oxidación y reducción de oxígeno, producción de cloro, y oxidación de compuestos orgánicos en soluciones alcalinas [1].

La conductividad eléctrica es una propiedad física de los óxidos semiconductores, que depende de la concentración de los huecos positivos y electrones que participan en la reacción y de esta manera se determina su constante de velocidad. La espinela de cobalto es un semiconductor intrínseco de tipo p [2] y que, de acuerdo a la teoría de bandas, su conductividad debe aumentar con relación al exceso estequiométrico del oxígeno y decrecerá al someterlo a una temperatura adecuada. El exceso de oxígeno en las espinelas induce a cambios estructurales, en la cual parte de los iones M^{3+} son oxidados a iones M^{4+} formando "cadenas de electroconductividad" [3] mediante el siguiente mecanismo: $M^{4+} = M^{3+} + \square$, donde \square es un sitio positivo. Este comportamiento se aprovecha en la preparación de los electrodos de óxidos metálicos.

Las espinelas pueden ser clasificadas como *normales* cuando los cationes tipo A se encuentran ocupando 1/8 de los intersticios tetraédricos y los catio-

nes tipo B ocupan 1/2 de los intersticios octaédricos y adoptan la estructura de espinela *inversa* cuando las posiciones tetraédricas se encuentran ocupadas por cationes B mientras que los intersticios octaédricos se encuentran ocupados por igual cantidad de cationes A y B. Las espinelas normales e inversas pueden considerarse como casos límite mostrando grados de inversión y de desorden. El grado de inversión está representado por un parámetro λ tal como se observa en la siguiente tabla.

Tabla 1. Inversión de las Espinelas

Espinela	Distribución	λ
Inversa	$[B]_{tet}[A,B]_{oct}O_4$	1
Normal	$[A]_{tet}[B2]_{oct}O_4$	0
Aleatorio	$[B_{0,67}A_{0,33}]_{tet}[A_{0,67}B_{1,33}]_{oct}O_4$	0,67

Los valores intermedios de λ , por ejemplo $\lambda = 1/3$, representa una espinela en completo desorden con respecto a las posiciones A y B. El valor de λ puede aumentar con la temperatura, tal como se presenta en la siguiente ecuación:

$$\frac{(1-\lambda)(1-2\lambda)}{2\lambda^2} = e^{-E/RT} \quad (1)$$

La posición de los cationes en las redes cristalinas depende principalmente de la energía de estabilización del campo cristalino. La espinela de Co_3O_4 es del tipo normal debido a que el catión Co^{3+} tiene mayor energía de estabilización al llenar una posición octaédrica que el catión Co^{2+} , el cual disminuye su energía al situarse en posición tetraédrica.

Mediante la incorporación del dopante en la estructura básica de la espinela es posible aumentar su actividad electrocatalítica. Este efecto puede estar relacionado con varios factores, los cuales se resumen en el siguiente cuadro:

Cuadro 1

Factores que influyen en la actividad electrocatalítica de los óxidos de metales de transición

- Naturaleza química del catalizador
- Morfología (tamaño del cristal, estado dispersado, cristalinidad, distorsión de la red cristalina)
- No-estequiometría (defectos iónicos, defectos electrónicos, propiedades redox del estado sólido)
- Propiedades magnéticas
- Estructura de bandas de los óxidos
- Estructura electrónica superficial
- Factor geométrico
- Energía de estabilización del campo cristalino
- Efectos sinérgicos (óxidos mixtos y dopados)

El electrodo de espinela soportado sobre titanio ($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Ti}$) ha sido extensamente estudiado como electrocatalizador en la reacción de formación de oxígeno a partir de disoluciones alcalinas [4, 5, 6]. La posibilidad de utilizarlos para otras reacciones de interés implica la realización de estudios sobre el efecto de los cationes dopantes en el comportamiento electrocatalítico del electrodo. En la Tabla 2 se muestra algunos cationes que pueden ser usados como dopantes.

Tabla 2. Cationes dopantes de acuerdo a su estado de oxidación

Posición de dopado	Estado de oxidación	Cationes
Tetraedro (A)	II	Co, Cu, Ni, Fe, Zn, Cd, Sn, Mg, Ca
Octaedro (B)	III	Co, Ni, Fe, Ti, Ga, Rh, Al, Cr

Experimental

Preparación de las soluciones precursoras

Se prepararon 100 mL de cada una de las soluciones de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1,0 M y $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 0,5 M, y mediante combinaciones adecuadas de ambas soluciones se logró obtener la proporción atómica de los elementos constituyentes de acuerdo a las formulaciones nominales (Tabla 3). La solución precursora se depositó sobre el soporte de titanio mediante impregnación y posterior tratamiento térmico.

Preparación del material de soporte

Se utilizó titanio como material de soporte debido a su función como metal *válvula*, razón por el cual se utiliza comercialmente en la industria de fabricación de electrodos DSAs (Dimensionally Stable Anodes). El titanio fue desengrasado utilizando acetona, luego fue sometido a ebullición con ácido oxálico al 10% durante una hora con el propósito de eliminar los óxidos superficiales y generar suficiente rugosidad superficial para optimizar la adherencia de los óxidos.

Tratamiento térmico (pirólisis) y tratamiento térmico final

El tratamiento térmico al cual fueron sometidos los electrodos luego de depositar una capa fue de 10 minutos y después de depositar 25 capas fue de una hora, en ambos casos la temperatura empleada fue de 350 °C.

Tabla 3. Formulación de las disoluciones precursoras para la preparación de los electrodos $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4/\text{Ti}$

Electrodo $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4/\text{Ti}$	Cu/Co Nominal	Formulación del precursor				
		Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 1 M, (mL)	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O 0,5 M, (mL)	HNO ₃ (mL)	Etanol (mL)	
$\text{Cu}_{0,2}\text{Co}_{2,8}\text{O}_4$	0.07	4,65	0,66	1	3,67	
$\text{Cu}_{0,5}\text{Co}_{2,5}\text{O}_4$	0.20	4,15	1,66	1	3,17	
$\text{Cu}_{0,8}\text{Co}_{2,2}\text{O}_4$	0.36	3,65	2,65	1	2,69	
$\text{Cu}_{1,0}\text{Co}_{2,0}\text{O}_4$	0.50	3,35	3,35	1	2,30	
$\text{Cu}_{1,0}\text{Cu}_{1,0}\text{Co}_{2,0}\text{O}_4$ (*)	1.00	2,51	5,02	1	1,46	

(*) Electrodo con exceso de cobre sobre el valor de saturación de la espinela

Caracterización Físico Química:

Los electrodos preparados fueron caracterizados por microscopía electrónica de barrido (SEM) y microanálisis mediante energía dispersiva de rayos X (EDX). El equipo utilizado fue un microscopio electrónico de Barrido Hitachi S-3000N que tiene acoplado un detector EDX Rontec. La estructura cristalográfica fue estudiada utilizando un equipo Seifert modelo JSODEBYEFLEX 2002 provisto de un cátodo de cobre y un filtro de níquel, perteneciente a los servicios técnicos de Investigación de la Universidad de Alicante (España).

Caracterización electroquímica

La caracterización electroquímica se realizó mediante voltametría cíclica. Los voltogramas se obtienen polarizando el electrodo de trabajo (ET), mediante un generador de señales y un potencióstato, la diferencia de potencial entre el (ET) y electrodo de referencia (ER) origina un flujo de corriente (i) entre el electrodo (ET) y el contraelectrodo (CE). La corriente que circula a través de la celda se registra como una respuesta y está relacionado con las características propias de la interfase entre el electrodo y la solución.

Resultados y discusión

Como puede observarse en la Tabla 4, los valores correspondientes a la relación de preparación Cu/Co y los análisis EDX son similares, estos resultados indican una buena estabilidad de los componentes químicos en el proceso de la preparación.

Tabla 4. Resultados de análisis EDX de los electrodos $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4/\text{Ti}$

Electrodo	Porcentaje Atómico			Relación Atómica		
	Ti	Co	O	Cu	Relación de preparación Cu/Co	Relación de análisis EDX Cu/Co
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Ti}$	1	40	59	--	---	---
$\text{Cu}_{0,2}\text{Co}_{2,8}\text{O}_4/\text{Ti}$	1	25	73	1	0,07	0,04
$\text{Cu}_{0,5}\text{Co}_{2,5}\text{O}_4/\text{Ti}$	1	31	62	6	0,20	0,19
$\text{Cu}_{0,8}\text{Co}_{2,2}\text{O}_4/\text{Ti}$	1	24	66	9	0,36	0,37
$\text{Cu}_{1,0}\text{Co}_{2,0}\text{O}_4/\text{Ti}$	1	29	55	15	0,50	0,51
$\text{Cu}_{1,0}\text{Cu}_{1,0}\text{Co}_{2,0}\text{O}/\text{Ti}_4$	1	27	57	15	---	---
CuO/Ti	1	--	39	60	---	39

En la figura 2 se muestran los difractogramas de los electrodos, con una media de cinco barridos en un intervalo de 0,05° y un tiempo de acumulación de 100 s para cada muestra. De acuerdo a los resultados obtenidos, es probable que la estructura cristalina del electrodo $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Ti}$ corresponda a la espinela de cobalto con picos adicionales pertenecientes al soporte de titanio. Los difractogramas correspondientes al óxido de cobalto dopados de cobre ($\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4/\text{Ti}$) presentan el mismo perfil del difractograma del electrodo de

espinela de cobalto sin dopar ($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Ti}$). Estos resultados indican que el cobre se incorpora a la red cristalina de la espinela formando con ella una solución sólida.

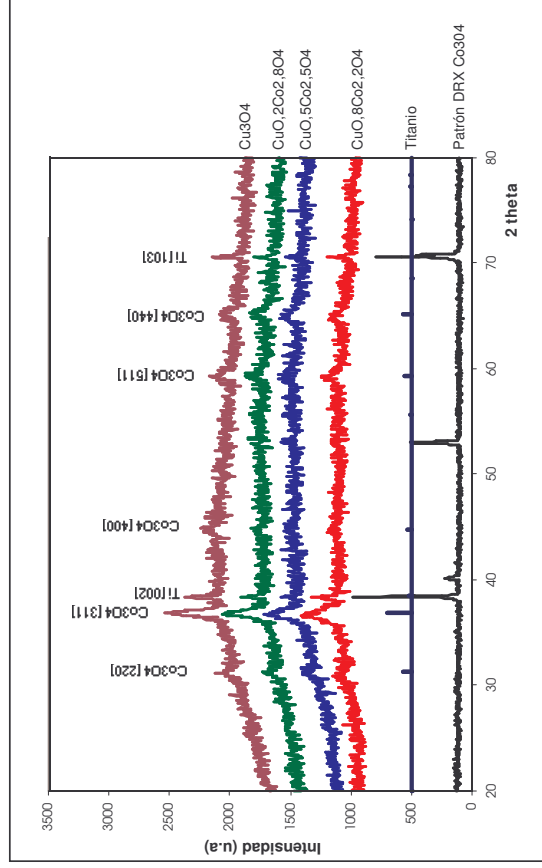


Figura 2. Difractogramas DRX de los electrodos $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4/\text{Ti}$ utilizando como patrón de difracción la espinela de cobalto Co_3O_4

Caracterización electroquímica

La figura 3 muestra el voltograma cíclico estabilizado de un electrodo de $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Ti}$ en solución de NaOH 0,1 M y a 20 mV/s. Este voltograma nos muestra un perfil voltamétrico típico de los electrodos de espinela de cobalto “huella digital”, en el cual se observa dos picos de oxidación, a 1,22 V y 1,55 V, estos picos presentan sus correspondientes picos de reducción a 1,18 V y 1,4 V respectivamente. Estos picos se relacionan con los procesos redox de $\text{Co(II)} \rightleftharpoons \text{Co(III)}$ y $\text{Co(III)} \rightleftharpoons \text{Co(IV)}$, picos Aa y Bb respectivamente. Sin embargo, la asignación del primer proceso redox (A) es ambigua, asociándose a las siguientes reacciones [7]:



El segundo proceso redox (B) se desarrolla a potencial más anódico y estaría asociado a la siguiente reacción [8]:



La mayor intensidad de corriente asociado al proceso redox $\text{Co(III)} \rightleftharpoons \text{Co(IV)}$ es de mucho interés por su participación en el mecanismo de reacción con evolución de oxígeno [9]. Los resultados, son similares a los observados en la literatura publicada [10, 11].

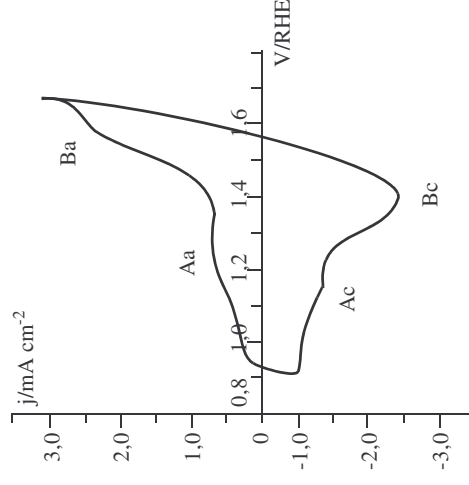


Figura 3. Voltograma estabilizado del electrodo $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Ti}$ en 0,1M NaOH , 20 mV/s

Voltametría Cíclica de los electrodos $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4/\text{Ti}$

La figura 4 muestra los voltagramas estabilizados de los electrodos $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4/\text{Ti}$ en solución de NaOH 0,1 M. Cuando el contenido de cobre en el electrodo es $x \leq 0,5$ no se observan mayores diferencias en los voltagramas cíclicos respecto a los electrodos $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Ti}$. Por otro lado, a medida que se incrementa el dopaje de cobre, a valores de $x \geq 0,8$ ambos procesos redox pierden resolución, el pico del par redox $\text{Co(II)}/\text{Co(III)}$ (A) desaparece definitivamente en el electrodo $\text{Cu}_{0,8}\text{Co}_{2,2}\text{O}_4/\text{Ti}$, en tanto el par redox $\text{Co(III)}/\text{Co(IV)}$ mantiene levemente su perfil hasta el electrodo $\text{Cu}_{1,0}\text{Co}_{2,0}\text{O}_4/\text{Ti}$. El voltograma del electrodo $\text{Cu}_{1,0}\text{Co}_{2,0}\text{O}_4/\text{Ti}$ muestra cambios relevantes, ambos picos no son visibles y aparece una significativa resistencia al paso de corriente.

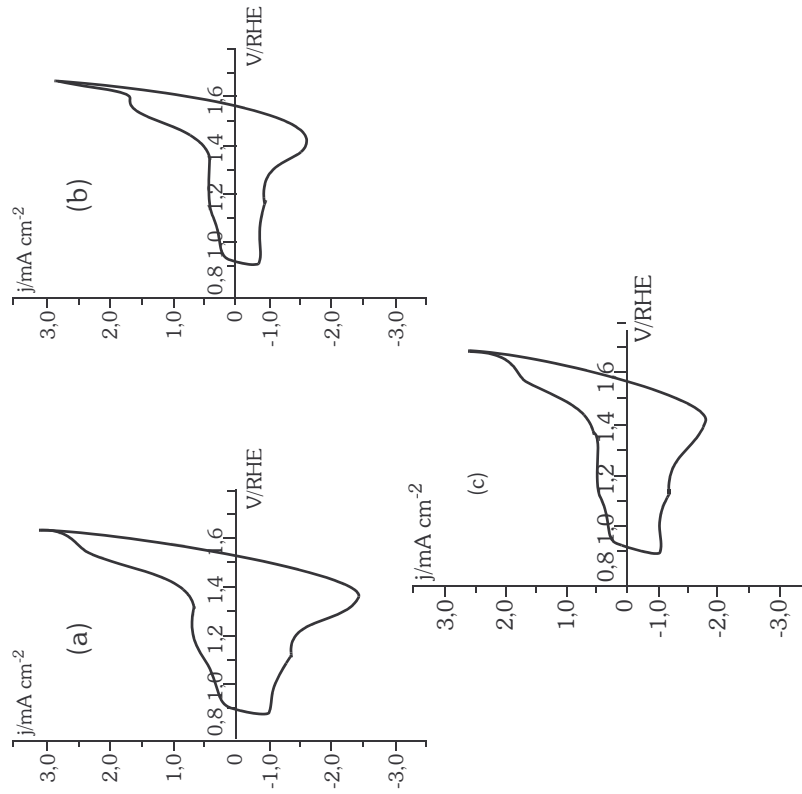
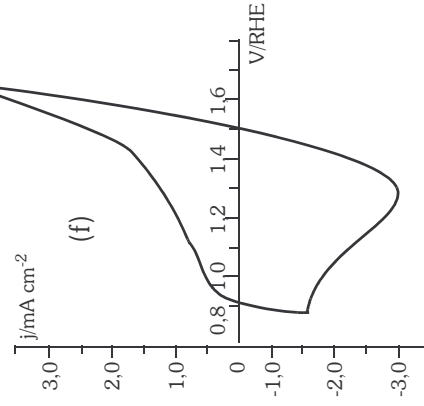
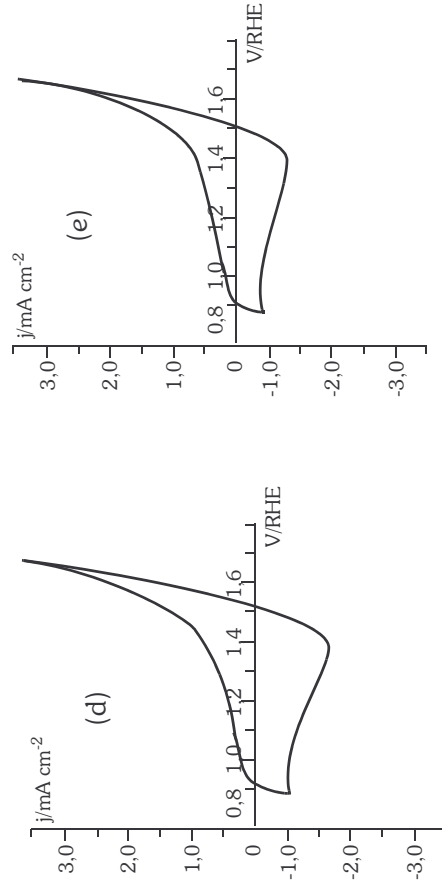


Figura 4. Voltagramas estabilizados de los electrodos $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4/\text{Ti}$ tras 25 procesos de pirólisis, en una solución de NaOH 0,1M y 20 mV/s , a) $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Ti}$, b) $\text{Cu}_{0,2}\text{Co}_{2,8}\text{O}_4/\text{Ti}$, c) $\text{Cu}_{0,5}\text{Co}_{2,5}\text{O}_4/\text{Ti}$, d) $\text{Cu}_{0,8}\text{Co}_{2,2}\text{O}_4/\text{Ti}$, e) $\text{Cu}_{1,0}\text{Co}_{2,0}\text{O}_4/\text{Ti}$, f) $\text{Cu}_{1,0}\text{Cu}_{1,0}\text{Co}_{2,0}\text{O}_4/\text{Ti}$



Conclusiones

Los análisis EDX para los electrodos $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4/\text{Ti}$ muestran valores similares con respecto a la relación Cu/Co utilizada en la solución precursora; estos resultados indican que el tratamiento térmico aplicado en el proceso de preparación no afecta la relación de los componentes establecido en el dopado.

Los difractogramas obtenidos del análisis DRX, revelan que el electrodo $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Ti}$ presenta una estructura cristalina tipo espinela. El cobre utilizado como dopante se incorpora a la estructura de la espinela modificando parcialmente su estructura de normal a inversa [12].

El voltograma obtenido para el electrodo $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Ti}$ se complementa con los resultados obtenidos en el análisis DRX, por medio del cual se identifica la estructura del óxido de cobalto como una espinela. El dopado modifica parcialmente el perfil de los voltogramas cíclicos siendo más evidente cuando el dopado supera el valor de saturación. En este caso, la zona de la doble capa se torna más ancha y ya no es posible de observar los picos redox del cobalto.

Agradecimientos: Los autores agradece la importante colaboración del grupo de Electroquímica y Polímeros Conductores del Departamento de Química Física de la Universidad de Alicante (España) en cuyos laboratorios se realizó parte de las mediciones experimentales.

Referencias Bibliográficas

1. S.Trasatti, *Electrochimica Acta*, 29, 1503, 1984
2. Vartires, Juliana; Mihelis, Angela; Popescu, Veronica; Spataru, N. *Cent. Phys. Chem.*,
3. S. Trasatti, *Electrodes of conductive metallic oxides Part. A. Elsevier Scientific pag. 221-259*
4. Boggio, R.; Carugati, A.; Trasatti, S. *Journal of Applied Electrochemis-try* 17, 828, 1987

5. Veggetti, E.; Kodintsev, I. M.; Trasatti, S. *Journal of Electroanal.Chemistry*, 339, 255, 1992
6. P. Nkeng, G. Poillerat, J.F. Koenig, P. Chartier, B. Lefez, J. Lopitiaux, M. Lenglet, *J. Electrochem. Soc.* 142, 1977, 1995
7. E. Deltombe y M. Pourbaix in M. Pourbaix (Ed.), *Atlas of Electrochemical Equilibria in aqueous Solutions*, Pergamon Press, Oxford, 322, 1966
8. F. Svegl, B. Orel, I. Grabec-Svegl, V. Kaucic, *Electrochimica Acta* 45, 4359, 2000
9. S. Trasatti, *Electrodes of conductive metallic oxides Part. A. Elsevier Scientific pag. 221-259*
10. Boggio, R.; Carugati, A.; Trasatti, S. *Journal of Applied Electrochemis-try* 17, 828, 1987
11. Spinolo, G.; Ardzzone, S.; Trasatti, S. *Journal of Electroanal.Chemistry*, 49, 423, 1997
12. W.M. Shaheen, A.A. Ali *Materials Research Bulletin*, 36, 1703, 2001